

## DETERMINAÇÃO CONDUTIMÉTRICA DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA

José Schifino, Nara R. de S. Basso e Raquel M. Olegário  
Departamento de Físico-Química Instituto de Química - UFRGS  
Av. Bento Gonçalves, 9500 - 91500 - Porto Alegre - RS

Recebido em 10/2/91; cópia revisada em 20/9/91

The conductimetric technique proposed by Harned and French has been used to measure diffusion coefficients of aqueous solutions of formic acid and acetic acid at 25°C. A polypropylene conductimetric diffusion cell was used and an exact solution for the corresponding diffusion equation is given. Experimental values of diffusion coefficients compare well with the theoretical ones obtained from the theory of Onsager and Fuoss.

**Keywords:** diffusion coefficients, carboxylic acids, conductimetric technique.

### INTRODUÇÃO

Em solução aquosa, os eletrólitos fracos apresentam um grau de dissociação que depende da concentração do eletrólito. O equilíbrio de dissociação, na maioria dos casos, é atingido em um tempo relativamente curto quando comparado ao processo de difusão. Admitindo que um equilíbrio local seja atingido, podemos descrever a difusão de um eletrólito fraco por um único coeficiente de difusão apesar das várias espécies presentes no sistema<sup>1,2</sup>. Coeficientes de difusão teóricos podem ser previstos a partir das mobilidades das espécies que difundem.

A determinação de coeficientes de difusão de eletrólitos por medidas condutimétricas vem sendo tentada há bastante tempo<sup>3,4</sup>. Apesar da aparente obviedade do método, dificuldades experimentais, decorrentes da grande sensibilidade do sistema a vibrações e ao aparecimento de gradientes de temperatura, têm impedido sua utilização de forma mais ampla<sup>5</sup>. As primeiras experiências bem sucedidas foram realizadas por Harned e French<sup>6</sup>, os quais desenvolveram uma célula condutimétrica paralelepipedal, construída em "Lucite", para medir o coeficiente de difusão do cloreto de potássio.

Holt e Lyons<sup>7</sup> propuseram uma célula de difusão de vidro, mantendo a geometria paralelepipedal, o que possibilitou a medida de coeficientes de difusão de ácido acético em solução aquosa na faixa de concentrações de 0,001 a 0,1 mol/dm<sup>3</sup>. Segundo esses autores, a célula construída em "Lucite" não presta a tais determinações devido à adsorção de prótons sobre esse material.

No presente trabalho foi utilizada uma célula condutimétrica cilíndrica, construída em polipropileno, semelhante à descrita por Leaist e Lyons<sup>8</sup>. Foram determinados coeficientes de difusão para os ácidos fórmico e acético em solução aquosa a diversas concentrações.

### EXPERIMENTAL

Para a determinação de coeficientes de difusão foi utilizada a técnica condutimétrica originalmente proposta por Harned e French<sup>6</sup>, com as modificações propostas por Leaist e Lyons<sup>8</sup>.

A célula condutimétrica foi construída a partir de um bastão de polipropileno (diâmetro 2,5 cm) torneado nas dimensões mostradas na figura 1. O recipiente onde se dá a difusão possui 4,5 cm de altura por 1,25 cm de diâmetro. Eletrodos de platina platinizada de 0,1 cm de diâmetro foram colados com resina epoxi em furos localizados a 1/6 da altura a partir

do topo e do fundo da célula. Tal geometria, sugerida originalmente por Onsager, permite uma solução exata da equação da difusão conforme será demonstrado.

Ácido fórmico p.a. (Reagen) e ácido acético p.a. (Merck) foram utilizados sem purificação adicional. Para a calibração da célula utilizou-se cloreto de potássio p.a. (Merck) secado em estufa, por 2 horas, a 140°C.

A célula era inicialmente cheia com água destilada e fechada, em sua parte superior, com uma lamínula de vidro. O uso de graxa lubrificante para a vedação foi evitado para prevenir a possível contaminação das soluções. A célula era colocada em ambiente termostatizado a  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$  e assim mantida por 24 horas. A solução de ácido carboxílico a ser utilizada era mantida em recipiente separado no mesmo ambiente termostatizado. Tais cuidados eram necessários para garantir que todas as partes do sistema se encontrassem à mesma temperatura evitando o surgimento de gradientes de temperatura que perturbariam a difusão. Após o período necessário para a termostatização do sistema, 0,5 cm<sup>3</sup> da solução de ácido car-

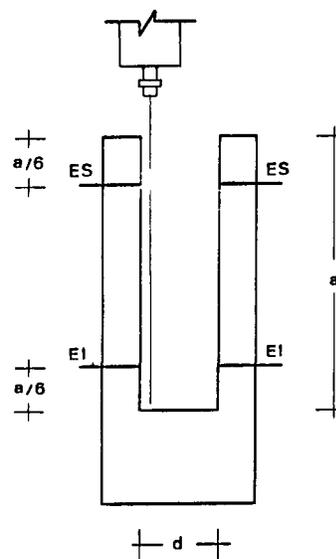


Figura 1 - Célula condutimétrica utilizada para a determinação de coeficientes de difusão ( $a = 4,50$  cm;  $d = 1,25$  cm; ES - eletrodos superiores; EI - eletrodos inferiores). O posicionamento da seringa para a injeção da solução eletrolítica está indicado na figura.

boxílico, com uma dada concentração, era injetado cuidadosamente no fundo da célula de difusão dando início à experiência. A injeção da solução de ácido carboxílico era feita com o auxílio de uma seringa de 1 ml de capacidade, dotada de uma agulha de 5 cm de comprimento, que era introduzida paralelamente à parede lateral da célula até tocar o fundo da mesma (ver detalhe na figura 1). A operação deve ser executada com todo o cuidado para evitar a perturbação do sistema com a criação de correntes de convecção. Leituras da resistência no par de eletrodos superior e no par de eletrodos inferior eram iniciadas 48 horas após a injeção de eletrólito na célula e feitas durante 3 ou 4 dias em intervalos de 2 a 3 horas. As medidas foram feitas com o auxílio de uma ponte de impedância Hewlett-Packard HP-4265B, à qual foi adaptado um capacitor variável para compensar a capacitância da célula de difusão. Após cada determinação, as constantes da célula eram determinadas usando uma solução de cloreto de potássio, de concentração conhecida, conforme recomendado por Renner<sup>9,10</sup>.

### TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

A integração da equação da difusão para a célula de difusão utilizada fornece, para a concentração, a expressão

$$c(x,t) = A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos(n\pi x/a) \exp(-n^2\pi^2 Dt/a^2) \quad (1)$$

onde  $c$  = concentração de eletrólito,  $x$  = distância medida a partir do fundo da célula,  $t$  = tempo,  $a$  = altura da célula,  $D$  = coeficiente de difusão,  $A_0$  e  $A_n$  são os coeficientes de uma série de Fourier que satisfaz as condições iniciais de concentração do sistema.

Considerando um ponto situado a uma distância  $\xi$  e outro a uma distância  $(a-\xi)$ , medidas a partir do fundo da célula, a aplicação da equação (1) fornece

$$c[(a-\xi),t] = A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos[n\pi(a-\xi)/a] \exp(-n^2\pi^2 Dt/a^2) \quad (2)$$

$$c[\xi,t] = A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos(n\pi \xi/a) \exp(-n^2\pi^2 Dt/a^2) \quad (3)$$

A diferença de concentração entre os dois pontos pode ser obtida subtraindo a equação (3) da equação (2)

$$\Delta c = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp(-n^2\pi^2 Dt/a^2) \{ \cos(n\pi \xi/a) - \cos[n\pi(a-\xi)/a] \} \quad (4)$$

Lembrando que  $\cos(\alpha-\beta) = \cos\alpha \cos\beta + \sin\alpha \sin\beta$ , e após algumas transformações trigonométricas, a equação (4) pode ser escrita como:

$$\Delta c = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp(-n^2\pi^2 Dt/a^2) [\cos(n\pi \xi/a) + (-1)^{n+1} \cos(n\pi \xi/a)] \quad (5)$$

A equação (5) mostra claramente que o termo entre colchetes se anula para todo valor de  $n$  par, uma vez que  $(-1)^{n+1}$  é sempre igual a  $-1$  quando  $n$  assume um valor par. Assim sendo, serão nulos todos os termos pares da série que correspondem à equação (1) e a mesma se reduz a

$$\Delta c = \sum_{m=0}^{\infty} A_{2m+1} \exp[-(2m+1)^2\pi^2 Dt/a^2] \cdot 2\cos[(2m+1)\pi \xi/a] \quad (6)$$

A equação (6) se constitui em uma série de termos ímpares que pode ser posta sob a forma

$$\Delta c = 2A_1 \exp(-\pi^2 Dt/a^2) \cos(\pi \xi/a) + 2A_3 \exp(-9\pi^2 Dt/a^2) \cos(3\pi \xi/a) + 2A_5 \exp(-25\pi^2 Dt/a^2) \cos(5\pi \xi/a) + 2A_7 \exp(-49\pi^2 Dt/a^2) \cos(7\pi \xi/a) \dots$$

Os valores de  $\xi$  que anulam todos os termos da série, com exceção do primeiro, são fornecidos pela relação

$$\xi = a/2 [(2\omega+1)/(2\omega+3)] \quad (7)$$

sendo  $\omega = 0, 1, 2, 3 \dots$

Escolhendo o valor de  $\xi$  do modo a satisfazer a relação (7), a série (6) pode ser substituída, exatamente, pelo primeiro termo, uma vez que todos os demais serão nulos. Os valores de  $\xi$  para que essa condição seja satisfeita são:

para $\omega = 0$	$\xi = a/6$
para $\omega = 1$	$\xi = 3a/10$
para $\omega = 2$	$\xi = 5a/14$

e assim por diante...

Dos valores de  $\xi$  que satisfazem a relação (7), aquele que fornece o maior espaçamento entre os eletrodos é  $a/6$ , o que justifica a escolha da geometria da célula. O par de eletrodos inferior é colocado a uma distância igual a  $a/6$  do fundo da célula enquanto o superior é colocado a uma distância igual a  $a/6$  do topo da célula.

Fica assim demonstrado que a escolha de uma geometria conveniente permite uma solução exata da equação da difusão sem a necessidade de entrar em considerações quanto à convergência da série para fins de truncamento como usualmente tem sido feito na literatura<sup>6,8,10</sup>.

A diferença entre as concentrações nos eletrodos superior e inferior, para a célula utilizada, é dada por

$$\Delta c(t) = \sqrt{3} A_1 \exp(-\pi^2 Dt/a^2) \quad (8)$$

Os demais termos da série são nulos permitindo assim uma solução exata para a equação da difusão. Supondo que as concentrações sejam proporcionais às condutividades e chamando de  $k_I$  e  $k_S$  as condutividades nos eletrodos inferior e superior, respectivamente, é possível escrever

$$\ln(k_I - k_S) = -(\pi^2 Dt/a^2) + \text{constante} \quad (9)$$

A equação (9) mostra que é possível a determinação do coeficiente de difusão a partir do coeficiente angular da reta obtida em um gráfico  $\ln(k_I - k_S)$  em função do tempo. A equação (9) se aplica, sem restrições, para eletrólitos fortes.

Em se tratando de eletrólitos fracos, como é o caso dos ácidos fórmico e acético, o grau de dissociação deve ser levado em consideração no cálculo do coeficiente de difusão. Nesse caso a diferença entre as condutividades no par de eletrodos superior e no par inferior será proporcional a  $(\alpha_I c_I - \alpha_S c_S)$  onde  $\alpha_I$  e  $\alpha_S$  representam os graus de dissociação para as concentrações  $c_I$  e  $c_S$ , respectivamente.

Considerando a dissociação de um eletrólito fraco representada por



a constante de ionização será dada por

$$K_a = (\alpha^2 c / (1-\alpha)) (y_{\pm}^2 / y_m) \quad (10)$$

onde  $y_{\pm}$  é o coeficiente médio de atividade iônica e  $y_m$  é o coeficiente de atividade do eletrólito molecular.

A partir da equação (10) obtém-se para a diferença de concentrações entre as posições correspondentes aos dois pares de eletrodos

$$\Delta c(t) = (\alpha_I c_I - \alpha_S c_S)(\alpha_I c_I - \alpha_S c_S + K'_a)/K'_a \quad (11)$$

sendo

$$K'_a = K_a y_m / y_f^2 \quad (12)$$

Definindo  $\Lambda_E$  como sendo a condutividade molar hipotética do eletrólito completamente dissociado na concentração  $\alpha c$ , e chamando de  $\Lambda$  a condutividade molar, tem-se

$$\Lambda_E = \Lambda / \alpha$$

Lembrando que a condutividade molar está relacionada à condutividade,  $k$ , por  $\Lambda = k/c$ , onde  $c$  representa a concentração em mol/dm<sup>3</sup>, é possível reescrever a equação (11) como

$$\Delta c(t) = (1/K'_a \Lambda \frac{z}{E})(k_I - k_S)(k_I - k_S + \Lambda_E/K'_a) \quad (13)$$

Combinando as equações (8) e (13) verifica-se que o coeficiente de difusão pode ser obtido a partir do coeficiente angular de um gráfico  $\ln[(k_I - k_S)(k_I - k_S + \Lambda_E/K'_a)]$  em função de  $t$ .

O valor  $K'_a$  pode ser obtido pela equação (12) fazendo  $y_m$ , o coeficiente de atividade do ácido carboxílico sob forma molecular, igual à unidade e calculando  $y_f$  pela relação<sup>5,11</sup>

$$\ln(y_f) = -1,17(I)^{1/2}/(1 + I^{1/2}) \quad (14)$$

onde  $I = \alpha c$  é a força iônica em mol/dm<sup>3</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das determinações condutimétricas de coeficientes de difusão para o ácido fórmico e para o ácido acético, a 25°C, são apresentados na Tabela I. Os valores dos coeficientes de difusão experimentais representam a média de três determinações e a dispersão foi considerada como igual a um desvio padrão.

Os coeficientes de difusão obtidos para as soluções aquosas de ácido concordam, dentro do erro experimental, com os valores teóricos calculados pela aplicação das equações de Debye, Onsager e Fuoss<sup>5,12</sup>. Para o ácido fórmico o cálculo teórico dos coeficientes de difusão não pôde ser feito devido à ausência de dados relativos aos coeficientes de atividade para esse eletrólito.

Coefficientes de difusão para soluções aquosas de ácido fórmico foram determinados por métodos óticos<sup>13</sup> os quais não permitem a utilização de baixas concentrações. Os valores dos coeficientes de difusão para soluções aquosas diluídas, com relação às empregadas nos métodos óticos, na temperatura de 25°C, são relatados na literatura pela primeira vez.

Na Tabela I, esses resultados aparecem juntamente com alguns valores obtidos pelo método interferométrico de Gouy<sup>13</sup>. Embora os métodos interferométricos não se prestem para a determinação de coeficientes de difusão de soluções diluídas ( $c < 0,1$  mol/dm<sup>3</sup>) a tendência de aumento do coeficiente de difusão com a diluição observada nestas medidas é confirmada pelas medidas condutimétricas. Os valores obtidos pelos dois métodos se mostram coerentes e cobrem uma ampla re-

Tabela I - Coeficientes de difusão de soluções aquosas de ácido acético e ácido fórmico, na temperatura de 25°C.

Eletrólito	Concentração (mol/dm <sup>3</sup> )	Coef. Difusão $\times 10^5$ experimental	(cm <sup>2</sup> /s) calculado
CH <sub>3</sub> COOH	0,0091	1,21 $\pm$ 0,02 <sup>a</sup>	1,217
	0,0181	1,20 $\pm$ 0,02 <sup>a</sup>	1,213
	0,0453	1,18 $\pm$ 0,03 <sup>a</sup>	1,205
HCOOH	0,0091	1,62 $\pm$ 0,02 <sup>a</sup>	
	0,0181	1,59 $\pm$ 0,02 <sup>a</sup>	
	0,0226	1,57 $\pm$ 0,02 <sup>a</sup>	
	0,0272	1,52 $\pm$ 0,02 <sup>a</sup>	
	0,1494	1,500 <sup>b</sup>	
	0,1792	1,492 <sup>b</sup>	
	0,3235	1,484 <sup>b</sup>	
0,4960	1,462 <sup>b</sup>		

a - Este trabalho; média de três determinações com dispersão igual a um desvio padrão. b - Valores determinados pelo método interferométrico de Gouy (Referência 13).

gião de concentrações.

O aumento verificado nos valores dos coeficientes de difusão com a diminuição da concentração é explicado pelo aumento no grau de dissociação do eletrólito que resulta na conversão de moléculas de ácido, mais lentas, em ânions formiato e cátions hidrogênio de elevada mobilidade. Para uma dada concentração, o coeficiente de difusão do ácido fórmico é maior que o correspondente ao ácido acético como seria de esperar dada a maior mobilidade do ânion formiato quando comparado ao ânion acetato.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e à FAPERGS pelo suporte financeiro do presente trabalho e à CAPES pela concessão de uma bolsa de mestrado (N.R.S.B.).

## REFERÊNCIAS

1. Onsager, L.; *Ann.N.Y.Acad.Sci.* (1945), **46**, 241.
2. Stockmayer, W.H.; *J.Chem.Phys.* (1960), **33**, 1291.
3. Niemoller, A.; *Ann.der Phys.und Chem.* (1892), **47**, 694.
4. Haskell, R.; *Phys.Rev.* (1908), **27**, 145.
5. Robinson, R.A.; Stokes, R.H.; "*Electrolyte Solutions*", 5<sup>a</sup> Ed., Butterworths, London (1970).
6. Harned, H.S.; French, D.M.; *Ann.N.Y.Acad.Sci.* (1945), **46**, 267.
7. Holt, E.L.; Lyons, P.A.; *J.Phys.Chem.* (1965), **69**, 2341.
8. Leaist, D.G.; Lyons, P.A.; *J.Sol.Chem.* (1984), **13**, 77.
9. Renner, T.A.; Tese de Doutorado, Yale University (1973).
10. Renner, T.A.; Lyons, P.A.; *J.Phys.Chem.* (1974), **78**, 1667.
11. Guggenheim, E.A.; "*Thermodynamics*", 3<sup>a</sup> Ed., North-Holland, Amsterdam (1957).
12. Onsager, L.; Fuoss, R.M.; *J.Phys.Chem.* (1932), **26**, 2689.
13. Dunn, L.A.; Stokes, R.H.; *Aust.J.Chem.* (1965), **18**, 285.